

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000273175  
PUBLICATION DATE : 03-10-00

APPLICATION DATE : 19-03-99  
APPLICATION NUMBER : 11075625

APPLICANT : PETROLEUM ENERGY CENTER;

INVENTOR : CHIGA MINORU;

INT.CL. : C08G 75/02

TITLE : PURIFICATION OF POLYARYLENE SULFIDE RESIN

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively remove alkali metal halides from a polyarylene sulfide resin without decomposing almost any resin by washing the resin in a softened or molten state with a mixed solvent comprising an aprotic organic solvent saturated with the resin and water by means of a line mixer.

SOLUTION: It is desirable that the mixing ratio of the aprotic organic solvent with water is 55/45 to 95/5 by weight, the washing concentration is 10-400 g of the resin to be washed per liter of the aprotic organic solvent, and the washing temperature is 220-300°C. The aprotic organic solvent used may be an amide compound, a lactam compound, a urea compound, an organosulfur compound, a cyclic organophosphorus compound, or the like, and is desirably N-methyl-2-pyrrolidone. The water used is desirably distilled water.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-273175

(P2000-273175A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード\* (参考)

C 0 8 G 75/02

C 0 8 G 75/02

4 J 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平11-75625

(22) 出願日

平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター

東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(72) 発明者 岡本 正哉

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 千賀 実

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアリーレンスルフィド系樹脂の分解がほとんどなく、該樹脂から効果的にアルカリ金属ハロゲン化物を除去することができる精製方法を提供すること。

【解決手段】 ポリアリーレンスルフィド系樹脂を軟化しない溶融状態で、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で、かつラインミキサーを使用して洗浄するポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアリーレンスルフィド系樹脂を軟化ないし溶融状態で、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で、かつラインミキサーを使用して洗浄することを特徴とするポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法。

【請求項2】 非プロトン性有機溶媒と水との混合比率が重量比で55/45～95/5である請求項1記載のポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法。

【請求項3】 洗浄濃度が、非プロトン性有機溶媒1リットルに対し、洗浄されるポリアリーレンスルフィド系樹脂が10～400gであり、洗浄温度が220～300℃である請求項1又は2記載のポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法。

【請求項4】 非プロトン性有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンである請求項1～3のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法に関し、さらに詳しくはポリアリーレンスルフィド系樹脂中に存在するハロゲン化アルカリ金属化合物等の不純物を効率よく除去することができるポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリアリーレンスルフィド（以下、PASということがある）系樹脂、中でも特にポリフェニレンスルフィド（以下、PPSということがある）樹脂は、機械的強度、耐熱性、難燃性、耐溶剤性等に優れると共に、良好な電気的特性や高い剛性を有するエンジニアリングプラスチックとして知られており、電子・電気機器部品の素材等の各種材料として広く用いられている。これらの樹脂の製造には、従来、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPということがある。）等の非プロトン性有機溶媒中でp-ジクロロベンゼン等のジハロゲン化芳香族化合物と硫化ナトリウム等のナトリウム塩とを反応させるという方法が一般に用いられてきた。しかしながら、この方法においてはハロゲン化ナトリウムが副生し、このハロゲン化ナトリウムはNMP等の溶媒に不溶であるため樹脂中に取り込まれてしまい、重合後、多量の水でPAS樹脂を洗浄しても、PAS樹脂中のハロゲン化ナトリウムを十分に除去することはできなかった。

【0003】そこで、ナトリウム塩に代えてリチウム塩を用いて重合を行うことが注目されてきた。重合中に副生するハロゲン化リチウムはNMP等の多くの非プロトン性有機溶媒（重合用溶媒）に可溶であるので、樹脂中のリチウム濃度を比較的容易に低減することが可能となる。しかしながら、副生したハロゲン化リチウム等が不

純物として、PAS樹脂中に残存し、重合後、多量の水で洗浄しても十分に除去することはできなかった。ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造において副生するアルカリ金属ハロゲン化物を効果的に除去する方法として、軟化ないし溶融状態のポリフェニレンスルフィド樹脂を有機アミド-水混合溶媒で洗浄する方法が提案されている（特開昭61-228023号公報）。しかしながら、この洗浄方法では、アルカリ金属ハロゲン化物を効果的に除去することはできるが、熱抽出に10分～10時間程度の時間を要するため、ポリフェニレンスルフィド樹脂を高温下に長時間曝すことになり、ポリフェニレンスルフィド樹脂の熱劣化が生じるという問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題に鑑みなされたものであり、ポリアリーレンスルフィド系樹脂がほとんど分解することなく、短時間で該樹脂から効果的にアルカリ金属ハロゲン化物を除去することができるポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で、かつラインミキサーを使用してポリアリーレンスルフィド樹脂を洗浄することにより、上記課題を効果的に達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、ポリアリーレンスルフィド系樹脂を軟化ないし溶融状態で、かつラインミキサーを使用して非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄することを特徴とするポリアリーレンスルフィド系樹脂の精製方法を提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の精製方法においては、PAS系樹脂を軟化ないし溶融状態で洗浄するが、固化状態のPAS系樹脂の洗浄を行うと、アルカリ金属ハロゲン化物等の不純物の除去が充分に行われないう不都合がある。本発明の精製方法を適用し得るPAS系樹脂に特に制限はなく、例えばp-ジクロロベンゼンと、硫黄源とを有機極性溶媒中でそれ自体公知の方法により重縮合反応させることにより得られるポリフェニレンスルフィド樹脂などが挙げられる。PAS系樹脂は一般にその製造法により実質上線状で分岐、架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋構造を有する構造のものが知られているが本発明においてはそのいずれのタイプのものについても有効である。PAS系樹脂としては、繰返し単位としてパラフェニレンスルフィド単位を70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含有するホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる。共重合構成単位としては、例えばメタフェニレンスルフィド単位、オルソフェニレンスルフィド単位、p、p'-ジフ

エニレンケトンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンスルホンスルフィド単位、p, p'-ビフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンエーテルスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンメチレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンクメニルスルフィド単位、ナフチルスルフィド単位などが挙げられる。また、本発明のポリアリーレンスルフィドとしては、前記の実質上線状ポリマーの他に、モノマーの一部分として3個以上の官能基を有するモノマーを少量混合使用して重合した分岐または架橋ポリアリーレンスルフィドや、また、これを前記の線状ポリマーにブレンドした配合ポリマーも本発明の対象とすることができる。

【0007】本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物（たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等）を、単独溶媒として又は混合溶媒として好適に使用することができる。これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、上記アミド化合物としては、たとえば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミドなどを挙げることができる。

【0008】また、上記ラクタム化合物としては、たとえば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げることができる。

【0009】また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げることができる。さらに、前記有機イオウ化合物としては、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1-メチル-1-オ

キソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げることができる。これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で又は二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

【0010】非プロトン性有機溶媒と混合して用いる水には特に制限はないが、蒸留水が好ましい。非プロトン性有機溶媒と水との混合比は重量比（非プロトン性有機溶媒/水）で55/45~95/5とすることが好ましく、65/35~90/10が特に好ましく、70/30~85/10がさらに好ましい。水の混合比率が45重量%を超えると、PAS系樹脂が軟化ないし溶解状態になりやすく、PAS系樹脂が固化する可能性がある。また、水の混合比率が5重量%未満では、PAS系樹脂が全て溶解して均一な溶液となるため、洗浄することができない。

【0011】PAS系樹脂の洗浄濃度は、非プロトン性有機溶媒1リットルに対し、洗浄されるPAS系樹脂を10~400gとすることが好ましく、特に好ましくは50~300g、さらに好ましくは100~250gである。PAS系樹脂の洗浄量が400gを超えると洗浄効率が低下する傾向にあり、また、10g未満では経済性に劣るものとなる。なお、洗浄用の非プロトン性有機溶媒には、PAS系樹脂が溶解可能な範囲で飽和溶解していてもよい。

【0012】洗浄温度は、220~320℃が好ましく、特に230~290℃が好ましく、さらに240~280℃が好ましい。洗浄温度が320℃を超えるとPAS系樹脂が分解し、220℃未満ではPAS系樹脂が軟化ないし溶解しない。洗浄時間（ラインミキサー中の滞留時間）は3分未満が好ましい。ラインミキサーを用いず、洗浄時間が10分以上であると、ポリアリーレンスルフィド系樹脂が熱劣化する可能性がある。

【0013】本発明において、ラインミキサーとは、管路中に設けた邪魔板機械的攪拌機によって流体を流しながら混合する方法をいう。ラインミキサーとしては、液体を混合し得るものであれば特に制限はなく、縦型でも横型でもよく、動的ミキサーであっても静的ミキサーであってもよい。動的ミキサーとして具体的には、例えばマルチラインミキサー（佐竹化学工業株式会社製）、コマツスルーザーディスインテグラ（小松ゼオン株式会社製）、パイプラインホモミキサー（特殊機化工業株式会社製）などが挙げられる。また、静的ミキサーとして具体的には、例えば、ケニックス式スタティックミキサー、スルーザー式スタティックミキサー、東レ式スタ

ティックミキサーなどが挙げられる。

#### 【0014】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

600リットルの攪拌機付き反応器に硫化リチウムNMPスラリー（硫化リチウム23.0kg（500モル）、NMP210リットル）、p-ジクロロベンゼン73.5kg（500モル）、水酸化リチウム-水和物1.05kg（25モル）及び水4.5kg（250モル）を入れ、260℃で3時間反応させた。反応終了後、塩化アンモニウム水溶液（塩化アンモニウム2.14kg、水30.4kg）及びNMP60リットルを加え、260℃で10分間攪拌し、攪拌終了後250℃に降温し、ポリマー相の一部をサンプリングした。反応器のボトムから、溶融したポリマー相を1.91g/secの速度で抜き出し、ライン中でNMP-水混合溶媒（NMP：80重量％、水：12重量％）を4.47g/secの速度で混合し、スタティックミキサーに導入した。使用したスタティックミキサーは、スルーザー式のSMX8エレメント（内径：15mm、長さ：365mm）であった。スタティックミキサーは内温が270～275℃となるように調整した。スタティックミキサー中における上記混合物の滞留時間は10秒程度であった。スタティックミキサーから送出された混合物を上記とは別の600リットルの

槽に攪拌することなく収納した。この槽の内温は240℃とした。ポリマー相の一部をサンプリングし、残りのポリマー相を上記スタティックミキサーに導入し、上記と同様の洗浄を行った。このような、スタティックミキサーにおける洗浄操作を計4回行った。洗浄終了後、精製されたケーキ状のポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。このポリフェニレンスルフィド樹脂を粉碎し、真空乾燥することにより、残存するNMPを除去した。ポリフェニレンスルフィド樹脂中に残存するリチウム量は10ppm以下であった。各洗浄終了後にサンプリングしたポリマーの固有粘度 $\eta_{inh}$ を第1表に示す。なお、固有粘度は、粒状のポリアリーレンスルフィド系樹脂を $\alpha$ -クロロナフタレンに0.4デシリットル/gの濃度になるように溶解し、206℃の温度でウベローデ粘度計を使用して測定された値である。

#### 比較例1

実施例1において、スタティックミキサーの代わりに、容積23リットルの攪拌機付き反応器を用い、満液状態で実施例1と同様の洗浄を行った。攪拌機の回転数は300rpm、反応器におけるポリマー相の滞留時間は、1回の洗浄につき1時間程度であった。ポリフェニレンスルフィド樹脂中に残存するリチウム量は10ppm以下であった。各洗浄終了後にサンプリングしたポリマーの固有粘度 $\eta_{inh}$ を第1表に示す。

#### 【0015】

#### 【表1】

第 1 表

	重合後	洗浄1回	洗浄2回	洗浄3回	洗浄4回
実施例1	0.22	0.22	0.23	0.23	0.24
比較例1	0.22	0.21	0.21	0.20	0.19

【0016】第1表に示す結果から、比較例1ではポリマーの分子量が低下していることが認められ、ポリマーが分解していることがわかる。また、洗浄時間を比較すると、1回の洗浄時間が、実施例1が10秒であるのに対し、比較例1では1時間であり、この相違は、同程度に精製されたPASを得るための洗浄時間に顕著な相違

があることを示すものである。

#### 【0017】

【発明の効果】本発明の精製方法によれば、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の分解がほとんどなく、該樹脂から効果的にアルカリ金属ハロゲン化物を除去することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J030 BA03 BA09 BA48 BA49 BB29  
BB31 BC01 BC08 BC09 BD22  
BF06 BF09 BF13 BF15